

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

(BE)

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The polymer A whose HOMO value by half-empirical orientation method molecular-orbital count is $-13.5\text{eV} - 10\text{eV}$ and whose ethylene repeat unit content is $30\text{-mol}\% - 95\text{-mol}\%$

The polymer B whose glass transition temperature the HOMO value by half-empirical orientation method molecular orbital count is $-80\text{ degrees C} - 0\text{ degree C}$ in $-13.5\text{eV} - 10\text{eV}$ and whose gel content is 50 % of the weight or more

Positive active material,

Electric conduction grant agent,

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes containing the liquefied medium C which dissolves Polymer A and does not dissolve Polymer B.

[Claim 2]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes according to claim 1 whose glass transition temperature of Polymer A is $-80\text{ degrees C} - 0\text{ degree C}$.

[Claim 3]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes according to claim 1 with which Polymer A is chosen from an acrylonitrile-butadiene copolymer rubber hydride, an ethylene-methyl-acrylate copolymer, and an ethylene-vinylalcohol copolymer and which is a kind at least.

[Claim 4]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes according to claim 1 whose degree of swelling by the liquefied medium C of Polymer B is 30 or less times.

[Claim 5]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes according to claim 1 which is the cross linked polymer from which Polymer B carries out the polymerization of the monomer mixture containing a polyfunctional ethylene nature partial saturation monomer, and is obtained.

[Claim 6]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes according to claim 1 whose particle diameter of Polymer B is $0.005\text{ micrometers} - 1000\text{ micrometers}$.

[Claim 7]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes of the amount of Polymer A and Polymer B according to claim 1 which are $1 / 10 - 10 / 1$ in the weight ratio of A/B comparatively.

[Claim 8]

The slurry constituent for rechargeable lithium-ion battery positive electrodes according to claim 1 whose boiling point in the ordinary pressure of the liquefied medium C is 80 degrees C or more 350 degrees C or less.

[Claim 9]

A mixolmion is the positive electrode for rechargeable lithium-ion batteries currently bound to the charge collector,

The polymer A whose HOMO value according [said mixolmion] to half-empirical orientation method molecular-orbital count is $-13.5\text{eV} - 10\text{eV}$ and whose ethylene repeat unit content is $30\text{-mol}\% - 95\text{-mol}\%$

The polymer B whose glass transition temperature the HOMO value by half-empirical orientation method molecular orbital count is $-80\text{ degrees C} - 0\text{ degree C}$ in $-13.5\text{eV} - 10\text{eV}$ and whose gel content is 50 % of the weight or more

Positive active material,

The positive electrode for rechargeable lithium-ion batteries containing an electric conduction grant agent.
[Claim 10]

A mixolimnion is the rechargeable lithium-ion battery which has the positive electrode currently bound to the charge collector,

The polymer A whose HOMO value according [said mixolimnion] to half-empirical orientation method molecular-orbital count is $-13.5\text{eV} - -10\text{eV}$ and whose ethylene repeat unit content is 30-mol% - 95-mol%

The polymer B whose glass transition temperature the HOMO value by half-empirical orientation method molecular orbital count is $-80\text{ degrees C} - 0\text{ degree C}$ in $-13.5\text{eV} - -10\text{eV}$ and whose gel content is 50 % of the weight or more

Positive active material,

The rechargeable lithium-ion battery containing an electric conduction grant agent.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(P)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2002/039518

発行日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(43) 国際公開日 平成14年5月16日(2002.5.16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 4/62

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

H O 1 M 4/04

H O 1 M 4/04

Z

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

出願番号 特願2002-541734(P2002-541734)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2001/009840
 (22) 国際出願日 平成13年11月9日(2001.11.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-344742(P2000-344742)
 (32) 優先日 平成12年11月13日(2000.11.13)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (34) 指定国 JP, KR, US

(特許庁注: 以下のものは登録商標)
 テフロン

(71) 出願人 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
 (74) 代理人 100097180
 弁理士 前田 均
 (74) 代理人 100099900
 弁理士 西出 眞吾
 100111419
 弁理士 大倉 宏一郎
 (72) 発明者 神崎 敦浩
 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
 日本ゼオン株式会社 総合開発センター
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池正極用スラリー組成物、二次電池正極および二次電池

(57) 【要約】

半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30\text{ mol}\% \sim 95\text{ mol}\%$ であるポリマーAと、半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、ガラス転移温度が $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ で、かつ、ゲル含有量が $50\text{ 重量}\%$ 以上であるポリマーBと、正極活物質と、導電付与剤と、ポリマーAを溶解し、ポリマーBを溶解しない液状媒体Cとを、含有するリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物である。この組成物によれば、高い電池容量と充放電サイクル特性を有し、レート特性の向上したリチウムイオン二次電池を実現することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30\text{ mol}\% \sim 95\text{ mol}\%$ であるポリマーAと、半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、ガラス転移温度が $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ で、かつ、ゲル含有量が $50\text{ 重量}\%$ 以上であるポリマーBと、正極活物質と、導電付与剤と、ポリマーAを溶解し、ポリマーBを溶解しない液状媒体Cとを、含有するリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

10

【請求項2】

ポリマーAのガラス転移温度が $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項3】

ポリマーAが、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体-ゴム水素化物、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、およびエチレン-ビニルアルコール共重合体から選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項4】

ポリマーBの液状媒体Cによる膨潤度が、 30 倍以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

20

【請求項5】

ポリマーBが、多官能エチレン性不飽和モノマーを含有するモノマー混合物を重合して得られる架橋重合体である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項6】

ポリマーBの粒子径が、 $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項7】

ポリマーAとポリマーBの量の割合が、A/Bの重量比で、 $1/10 \sim 10/1$ である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

30

【請求項8】

液状媒体Cの常圧における沸点が、 80°C 以上 350°C 以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物。

【請求項9】

混合層が集電体に結着してあるリチウムイオン二次電池用正極であって、前記混合層が、半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30\text{ mol}\% \sim 95\text{ mol}\%$ であるポリマーAと、

半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、ガラス転移温度が $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ で、かつ、ゲル含有量が $50\text{ 重量}\%$ 以上であるポリマーBと、

40

正極活物質と、

導電付与剤とを、含有するリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項10】

混合層が集電体に結着してある正極を有するリチウムイオン二次電池であって、前記混合層が、半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30\text{ mol}\% \sim 95\text{ mol}\%$ であるポリマーAと、

半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、ガラス転移温度が $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ で、かつ、ゲル含有量が $50\text{ 重量}\%$ 以上であるポリマーBと、正極活物質と、

50

導電付与剤とを、含有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

本発明は、リチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物、それを用いて製造したリチウムイオン二次電池正極および該正極を備えたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) などの携帯端末の普及が著しい。これら携帯端末の電源には、リチウムイオン二次電池（以下、単に電池とすることがある）が多用されている。携帯端末は、より快適な携帯性が求められて小型化、薄型化、軽量化、高性能化が急速に進み、様々な場

で利用されるようになった。この動きは今なお続き、電池にも、小型化、薄型化、軽量化、高性能化が要求されている。

リチウムイオン二次電池は、正極と負極とをセパレーターを介して設置し、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ のようなリチウム塩をエチレンカーボネート等の有機液体に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有する。この二次電池の正極は、活物質である $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ など、導電性材料であるアセチレンブラックなどを二次電池電極用バインダー（以下、単にバインダーとすることがある。）により相互に結着し、さらにそれらを集電体であるアルミニウムなどに結着させたものである。前記二次電池の負極は、活物質である炭素質材料および必要に応じて前記同様の導電性材料などをバインダーにより相互に結着し、さらにそれらを銅などの集電体に結着させたものである。

正極および負極の電極は、通常、電極用バインダーを液状媒体に溶解、または分散させ、これに活物質、導電付与剤などを混合して得られる電極用スラリー組成物（以下、単にスラリーとすることがある。）を集電体に塗布して、乾燥などによって液状媒体を除去することにより、混合層として結着させて形成されている。

最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、電池の高容量化と充電速度（レート特性）の向上が急務となっている。電池容量は、活物質の量に強く影響され、レート特性は電子の移動の容易さに影響される。電池という限られた空間内で活物質を増加させるには、バインダー量を抑えることが有効であるが、バインダー量を少なくすると活物質の結着が損なわれるので限りがある。また、バインダーは非導電性重合体であり電子の移動を妨げる傾向があるため、カーボンなどの導電付与剤を添加してレート特性を向上する試みが行われている。しかしながら、導電付与剤の添加は相対的に活物質使用量の制限につながるため電池容量の向上を望みにくい。

このように、これまで、電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることは困難であった。

発明の開示

本発明の目的は、電池容量の高い二次電池であるリチウムイオン二次電池を基に、さらに電池の高容量化とレート特性の向上とを達成した二次電池を提供することである。

本発明者らは、正極の電極製造に使用するバインダーの耐酸化安定性、ガラス転移温度および液状媒体への溶解性を調整することにより、高い電池容量と充放電サイクル特性を有し、レート特性の向上したリチウムイオン二次電池が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

(1) すなわち本発明によれば、半経験法分子軌道計算による HOMO 値が $-13.5 \text{ eV} \sim -10 \text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30 \text{ mol} \% \sim 95 \text{ mol} \%$ であるポリマー A と、

半経験法分子軌道計算による HOMO 値が $-13.5 \text{ eV} \sim -10 \text{ eV}$ で、ガラス転移温度が $80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ で、かつ、ゲル含有量が 5 重量%以上であるポリマー B と、正極活物質と、導電付与剤と、

ポリマー A を溶解し、ポリマー B を溶解しない液状媒体 C とを、含有するリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物が提供される。

10

20

30

40

50

(2) また本発明によれば、混合層が集電体に結着してあるリチウムイオン二次電池用正極であって、

前記混合層が、半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30\text{ mol}\% \sim 95\text{ mol}\%$ であるポリマーAと

、半経験法分子軌道計算によるHOMO値が $-13.5\text{ eV} \sim -10\text{ eV}$ で、ガラス転移温度が $-80^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ で、かつ、ゲル含有量が50重量%以上であるポリマーBと、正極活物質と、

導電付与剤とを、含有するリチウムイオン二次電池用正極が提供される。

(3) さらに本発明によれば、このような正極を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

本発明の二次電池電極用スラリー組成物を用いると、結着性に優れた正極電極が得られ、また、この電極を備えたりチウムイオン二次電池は、高温条件下でも高い放電容量とサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物において、バインダーとして、全体としては液状媒体にある程度溶解するが、完全には溶解しないものを使用する。それは、スラリーとして好適な高粘度になるように、バインダーは液状媒体に溶解することを要し、一方、活物質の表面を覆い隠して電池反応を阻害しないように、バインダーはスラリー中で粒子形状を保持したまま活物質や集電体に塗布されることを要するからである。そのため、本発明において正極用のバインダーとして、正極用スラリー組成物の液状媒体Cに可溶性のポリマーAと、液状媒体Cに不溶性のポリマーBとを併用する。

液状媒体Cに可溶のバインダーであるポリマーAは、半経験法分子軌道計算によるHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital Energy、最高被占有分子軌道エネルギー) 値が $-13.5 \sim -10\text{ eV}$ で、かつ、エチレン繰り返し単位含有量が $30 \sim 95\text{ mol}\%$ であるポリマーである。

ポリマーAが持つ第一の特性は、上記HOMO値が $-13.5 \sim -10\text{ eV}$ 、好ましくは $-13.0 \sim -10.5\text{ eV}$ ということである。HOMO値は、化合物の有する酸化還元性を判定する指標であり、ポリマーAのHOMO値が $-13.5 \sim -10\text{ eV}$ であるということとは、ポリマーAが電子を奪われにくく、酸化されにくいことを意味する。これにより正極におけるバインダーとして耐久性を持たせることができる。HOMO値が大きすぎると耐酸化性が劣り、レート特性が低下するおそれがある。一方、HOMO値が小さすぎると結着性が低下するおそれがある。

ポリマーのHOMO値は、化合物の半経験法による最高被占有分子軌道エネルギーの計算値であるが、AM1法 (M. J. S. Dewarら、Journal of American Chemical Society 107巻、3902頁 (1985年) 参照。) で計算する、市販のコンピュータープログラム「MOPAC93」(富士通株式会社製) により求めることができる。

ポリマーAは、ガラス転移温度 (T_g) が好ましくは $-80 \sim 0^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-60 \sim 5^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $-40 \sim -10^\circ\text{C}$ である。T_gが高すぎるとポリマーAが活物質などと集電体上に形成する混合層に柔軟性がなく、電池の充放電を繰り返すと混合層にクラックが生じて活物質が集電体から脱落しやすい。また、T_gが低すぎると電池容量が低下する可能性がある。

ポリマーAが上記範囲のT_gを有するためには、ポリマーAが、単体重合体のT_gが 0°C 以下となるモノマーの単体重合体またはそのようなモノマーを有意割合含む混合モノマーの共重合体であることが必要である。

単体重合体のT_gが 0°C 以下となるモノマーの例としては、アクリル酸エチル (単体重合体のT_g -22°C)、アクリル酸n-プロピル (同 -52°C)、アクリル酸ブチル (同 -54°C)、アクリル酸イソブチル (同 -24°C)、アクリル酸n-オクチル (同 -65°C)、アクリル酸2-エチルヘキシル (同 -85°C)、アクリル酸メトキシエチル (同 -8

10

20

30

40

50

5℃)、アクリル酸エトキシエチル(同-50℃)などのアクリル酸エステル類;メタクリル酸n-オクチル(同-20℃)、メタクリル酸n-デシル(同-65℃)、メタクリル酸n-ラウリル(同-65℃)などのメタクリル酸エステル類;1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの共役ジエン類などが挙げられる。

ポリマーAが有する第二の特性は、重合体を構成する繰返し単位の中でエチレン単位含有量が30~95mol%、好ましくは35~90mol%、より好ましくは40~85mol%存在することである。エチレン単位含有量が過度に少ないと、ポリマーAの溶液がチクソトロピー性でなくなり電極用スラリーを塗料状にできなくなるおそれがあり、逆に、過度に多いと、電極用スラリー組成物の液状媒体Cに溶解しない可能性がある。

ポリマーAは、エチレンを原料モノマーの一部として用いてエチレン単位含有量が上記範囲になるよう重合したものでよいし、あるいは、ブタジエンなどの共役ジエン類のモノマーを原料モノマーの一部に用いて得られた重合体を水素化することにより上記範囲のエチレン単位含有量を有するようにしたものでよい。後者の方法による場合、耐酸化性を低下させないために、不飽和結合の割合が小さいことが好ましいので、ヨウ素価は15以下であることが好ましい。

ポリマーAは、上記の特性を併せ有し、また、液状媒体Cに溶解するという性質を保有する限り、エチレン単位以外の繰返し単位は制限されない。ポリマーAにエチレン単位以外の繰返し単位を持たせるためには、通常、HOMO値の観点、Tgの観点、エチレン単位の観点などから選択された共重合可能なモノマーを共重合させる。

上記共重合可能なモノマーとしては、上記のTgの低い単独重合体を与えるモノマー例の他に、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、イソブテン、3-メチル-1-ブテンなどの α -オレフィンモノマーなどが挙げられる。ポリマーAは、ブロック重合体であってもランダム重合体であってもよい。

上記の各特性を備えたポリマーAの例としては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ゴム水素化合物、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体などが挙げられる。

本発明において液状媒体Cに不溶のバインダーであるポリマーBは、HOMO値が-13.5~-10eVで、かつ、Tgが-80~0℃であるという特性を有するほか、上記液状媒体Cや電解液によって溶解され難いポリマー粒子であるためにゲルを含有することが必要である。

ゲル含有量(以下、G1と記す。)の測定法は次の通りである。まずテトラヒドロフラン(THFと記す。)20ミリリットルに対してポリマー0.2gを温度60℃で72時間浸漬した後、80メッシュの篩で濾過する。次に篩上の成分を乾燥させて重量を求める。この求められた重量を、浸漬前のポリマー重量(0.2g)に対する百分率で表して、G1を求める。ポリマーBのG1は、50~100重量%、好ましくは60~100重量%、より好ましくは70~100重量%である。G1が過度に小さいと電池の結着持続性が低下するおそれがある。

また、ポリマーBは、正極用スラリー組成物の液状媒体Cに溶解されないことが必要であるが、膨潤してもよい。ポリマーBの液状媒体Cによる膨潤度は、好ましくは30倍以下、より好ましくは15倍以下である。ポリマーBの膨潤度が大きくなりすぎると、高温および低温での充放電サイクル特性が低下するおそれがある。また、ポリマーBの膨潤度が上記範囲にあると、電池容量の保存特性も良好なので好ましい。この膨潤度は、ポリマーBを液状媒体Cに分散させた分散液をキャストして乾燥して得たキャストフィルムを液状媒体C中に24時間浸漬した後の重量を浸漬前の重量で除した値として求められる。

ポリマーBを粒子状で液状媒体Cに分散させたとき、粒子が溶解せず存在していることは、透過型電子顕微鏡や光学顕微鏡などによって容易に確認できる。

ポリマーBが上記範囲のゲル含有量を有するためには、多官能エチレン性不飽和モノマー

10

20

30

40

50

を含有するモノマー混合物を用いて重合し、架橋重合体を形成させることが好ましい。多官能エチレン性不飽和モノマーの量は、ポリマー B を得るための全モノマー使用量に対する割合が好ましくは 0.3~5 重量%、より好ましくは 0.5~3 重量% になるようにするとよい。

多官能エチレン性不飽和モノマーの例としては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタジエングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；ブタジエン、イソブレンなどのジエン類などが挙げられる。

上記の各特性を備えたポリマー B の例としては、アクリル酸 2-エチルヘキシルメタクリル酸-アクリロニトリル-エチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチルアクリル酸-トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などのアクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムなどが挙げられる。

本発明で用いられるポリマー A およびポリマー B は、公知の乳化重合法、懸濁重合法または分散重合法などの重合法により製造することができる。また、ポリマー A は溶液重合により製造してもよい。ポリマー B は、より粒径の小さなポリマー粒子をシードに用いてそれに被覆重合するシード重合法によって製造してもよい。

ポリマー B の粒子径は、通常、0.005~1000 μm 、好ましくは 0.01~100 μm 、より好ましくは 0.05~10 μm である。粒子径が大きすぎるとバンダーとして必要な量が多くなりすぎ、電極の内部抵抗が増加する。逆に、粒子径が小さすぎると活物質の表面を覆い隠して電池反応を阻害してしまう。

ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子 100 個の径を測定し、その平均値として算出される個数平均粒子径である。

ポリマー A およびポリマー B の製造に用いられる乳化剤や分散剤は、通常の乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などに用いられるものでよく、具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルアリールスルホン酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸塩；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩；ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸塩；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウムなどのアルコキシサルフェート塩；ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；アルキルエーテルリン酸エステルおよびそのナトリウム塩；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤；ゼラチン、無水マレイン酸-スチレン共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、重合度 700 以上かつケン化度 75% 以上のポリビニルアルコールなどの水溶性高分子などが例示され、これらは単独でも 2 種類以上を併用して用いてもよい。乳化剤、分散剤の添加量は任意に設定でき、ポリマー A、B いずれにおいてもモノマー総量 100 重量部に対して、通常、0.01~10 重量部程度である。

重合開始剤は、通常の乳化重合、分散重合、懸濁重合などで用いられるものでよく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過酸化水素；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物などがあり、これらは単独もしくは混合して、またはさらに酸性亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などの還元剤と併用したレドックス系として使用できる。また、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、ジメチル 2,2'-アゾビスイソブチレート、4,4'-アゾビス(

10

20

30

40

50

4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物; 2, 2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンジイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンジイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのアミジン化合物などを使用することもできる。重合開始剤の使用量は、ポリマーA、Bいずれにおいてもモノマー総重量100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

ポリマーAおよびポリマーBの重合においては、分子重量調整剤などの添加剤を使用できる。分子重量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノールなどのメルカプタン類; 四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類などを挙げることができる。これらの分子重量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。

10

ポリマーAおよびポリマーBの重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約50~200℃で0.5~20時間程度である。更に、重合に際しては重合体粒子の水性分散液の安定性を高めるために、公知のアミンなどの助剤を併用することもできる。

本発明において、ポリマーAとポリマーBの量の割合は、A/Bの重量比で、好ましくは1/10~10/1、より好ましくは1/5~5/1、特に好ましくは1/3~3/1である。この割合で併用することにより、高温での充放電サイクル特性にも優れた電池を得ることができる。

また、本発明の効果を阻害しない限り、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンのような他のポリマーを、ポリマーAおよびポリマーBの合計量の50重量%以下となる範囲で使用してもよい。

20

本発明の正極用スラリー組成物は、上記のバインダーを液状媒体Cに溶解、または分散させ、これに正極活物質、導電付与剤などを添加して得られる。

本発明の組成物における上記バインダーの使用量は、正極活物質100重量部あたり、通常、0.1~4重量部、好ましくは0.3~3重量部、特に好ましくは0.5~2.5重量部である。バインダーの使用量が過度に少ないと活物質が集電体から脱落するおそれがあり、逆に、過度に多いとバインダーが活物質を覆い隠して電池反応を阻害する可能性がある。

正極用スラリー組成物に配合される正極活物質としては、 TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 、 $Cu_2V_2O_7$ 、非晶質 V_2O_5 、 P_2O_5 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物や $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などのリチウム含有複合金属酸化物などが使用される。

30

正極用スラリー組成物に配合される導電付与剤としては、金属粉、導電性ポリマー、アセチレンブラック、ケッチンブラック、グラファイトなどが挙げられる。導電付与剤の使用量は、正極活物質100重量部当たり、通常、1~10重量部、好ましくは2~7重量部である。

本発明の正極用スラリー組成物に用いる液状媒体Cは、ポリマーAを溶解し、ポリマーBを溶解しない液体であれば特に制限されないが、常圧における沸点が好ましくは80℃以上350℃以下、より好ましくは100℃以上300℃以下のものである。

40

液状媒体Cの例をその沸点と併せて挙げる。ここで、物質名の後の()内の数字は常圧での沸点(単位は℃)であり、小数点以下を四捨五入又は切り捨てた値である。

水(100); n-ドデカン(216)などの脂肪族炭化水素類; テトラリン(207)などの芳香族炭化水素類; 2-エチル-1-ヘキサノール(184)、1-ノナノール(214)などのアルコール類; ホロン(197)、アセトフェノン(202)、イソホロン(215)などのケトン類; 酢酸ベンジル(213)、酪酸イソペンチル(184)、γ-ブチロラクトン(204)、乳酸メチル(143)、乳酸エチル(154)、乳酸ブチル(185)などのエステル類; o-トルイジン(200)、m-トルイジン(204)、p-トルイジン(201)などのアミン類; N-メチルピロリドン(204)、N,N-ジメチルアセトアミド(194)、ジメチルホルムアミド(153)などのアミド類

50

ジメチルスルホキシド(189)、スルホラン(287)などのスルホキシド・スルホン類などが挙げられる。中でもN-メチルピロリジンが実用の面から特に好ましい。上記の正極用スラリー組成物には、その他必要に応じて粘度調整剤、流動化剤などが添加される。

本発明の正極は、上記のスラリー組成物を集電体に塗布してから液状媒体Cを乾燥などの方法で除去することにより、混合層として結着させて形成される。

集電体は、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、アルミニウムを用いた場合に、本発明のバインダーの効果が最もよく現れる。形状も特に制限されないが、通常、厚さ0.001~0.5mm程度のシート状が好ましい。

正極用スラリー組成物の集電体への塗布方法は、特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布する量も特に制限されないが、溶媒または分散媒を乾燥などの方法によって除去した後に形成される活物質、導電付与剤およびバインダーの混合層の厚さが0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる量が一般的である。

液状媒体Cの乾燥方法は特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による通気乾燥；真空乾燥；赤外線、遠赤外線、電子線などの照射線乾燥などが挙げられる。乾燥条件は、応力集中によって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体Cが除去できるように調整するとよい。

更に、電極の活物質の密度を高めるために、乾燥後の集電体をプレスすることは有効である。プレス方法としては、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

本発明において、負極は、リチウムイオン二次電池に通常使用される負極が使用される。例えば、負極活物質としては、リチウムイオンをドーブ、アンドーブし得る物質で、炭素質材料を使用する。負極活物質と、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリルゴムなどのバインダーとヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーと、必要に応じて導電付与剤とを、液状媒体に混合して調製した負極用スラリー組成物を集電体に塗布して液状媒体を乾燥させて負極とする。

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の正極および負極をセパレーターを介して設置し、電解質を溶媒に溶解させた電解液と共に容器内に収納した構造を有する。

電解液は、通常のリチウムイオン二次電池に用いられるものであれば、液状でもゲル状でもよく、正極活物質、負極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。

電解質としては、例えば、従来より公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

この電解質を溶解させる溶媒(電解液溶媒)は特に限定されるものではない。具体例としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどのカーボネート類；γ-ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソランなどのオキソラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物類；辛酸メチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエチルなどの無機酸エステル類；ジグリウム類；トリグリウム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリノンなどのオキサゾリノン類；1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、ナフタスルホンなどのスルホン類などが挙げられ、これらは単独もしくは

10

20

30

40

50

は二種以上混合して使用できる。ゲル状の電解液を用いるときは、ゲル化剤としてニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキシド系重合体などを加えることができる。

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法としては、例えば、次の製造方法が挙げられる。すなわち、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口する。電池の形状は、公知のコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型など何れであってもよい。

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、実施例および比較例における部および％は、特記しない限り重量基準である。実施例及び比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

(1) HOMO値

ポリマーのHOMO値は、コンピュータプログラム「MOPAC93」（富士通株式会社製）により総原子数が200を超えない範囲で近似組成を設定し求めた。

(2) エチレン繰り返し単位含有量

ポリマーのエチレン繰り返し単位含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により求めた。

(3) ガラス転移温度（T_g）

ポリマーのT_gは、示差走査型熱量計（DSC）により、昇温速度10℃/分で測定した。

(4) ゲル含有量（G I）

ポリマーのゲル含有量は次のようにして求めた。まずTHF 20ミリリットルに対して、ポリマー0.2gを温度25℃で72時間浸漬した後、80メッシュの篩で濾過した。次に篩上の成分を乾燥させて重量を求めた。この求められた重量の、浸漬前のポリマー重量（0.2g）に対する百分率で示した値を、ゲル含有量（G I）とした。

(5) 膨潤度

ポリマーの膨潤度は、ポリマー0.2gをN-メチルピロリドン（以後、NMPと記す。）10mlに分散させた分散液をテフロンシートにキャストして乾燥して得たキャストフィルム4cm²の重量を測定した後、NMP中に温度60℃にて24時間浸漬し、引き上げたフィルムの表面をタオルペーパーでふき取って直ぐに重量を測定し、浸漬後の重量を浸漬前の重量で除した値として求めた。

(6) 粒子径

ポリマーの粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

(7) 折り曲げ試験

正極用スラリー組成物をアルミニウム箔（厚さ20μm）にドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、15分間乾燥機で乾燥した。さらに真空乾燥機にて0.6kPa、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって電極密度が3.2g/cm²となるように圧縮して正極を得た。

正極を幅3cm×長さ9cmの矩形に切り、長手方向の中央（4.5cmの所）に横たえた直径1mmのステンレス丸棒を半周して180°折り曲げたときの折り曲げ部分外側の塗膜（混合層）の状態を、10枚の電極片について観察し、10枚全てにひび割れまたは剥がれが全く生じていない場合を○、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価した。

(8) ビール強度

(7)と同様にして得た正極を幅3cm×長さ9cmの矩形に切り、正極表面にテープ（セロテープ：ニチバン製、JIS-Z-1522に規定）を貼り付け、正極を固定し、テープを50mm/分の速度で180°方向に剥離したときの強度（N/cm）を10回測定し、その平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、集電体から剥離しにくいことを示す。

(9) 高温初期放電容量

負極としては金属リチウムを用いた。

(7)と同様にして製造した正極を直径15mmの円形に切り抜き、直径18mm、厚さ25 μ mの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータを介在させて、負極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレータとは反対側の金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器(直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm)中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電池を製造した。電解液はエチレンカーボネート/エチルメチルカーボネート=1/2(20℃での体積比)混合液にLiPF₆が1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。

上記の方法で製造したコイン型電池を用いて、温度65℃において3Vから4.2Vまで、0.1Cの定電流法によって測定した3サイクル目の放電容量として高温初期放電容量を求めた。単位はmA h/g(活物質当たり)である。

(10) 高温充放電サイクル特性

初期放電容量の測定と同様にして3サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定し、3サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど容量減が少ないことを示す。

(11) 充放電レート特性

測定条件を、試験温度40℃、定電流量を0.1Cおよび1Cに変更したほかは、高温初期放電容量の測定と同様に各定電流量における50サイクル目の放電容量を測定した。50サイクル目における0.1Cでの放電容量に対する1Cでの放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど、高速充放電が可能であることを示す。

(12) サイクリック・ボルタンメトリー(CV値)

三極式ビーカーセルにて測定した。

対極は、リチウム箔を3cm×1.5cmの大きさに切断後、ニッケルメッシュにSUSワイヤーを溶接したものにリチウム箔を巻きつけた後、SUSワイヤーが電解液に触れないよう、SUSワイヤーにテフロンシールテープを貼り付けて作製した。参照極は、1cm×1cmの矩形的リチウム箔を用い、対極と同様に作製した。

作用極は、ポリマーAを10g、ポリマーBを20gおよび導電性カーボンを70gとともに液状媒体Cと混合し、最後にNMPで濃度を調整した分散液をアルミニウム箔(厚さ20 μ m)にドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、40分間乾燥機で乾燥した後、さらに真空乾燥機にて0.6kPa、120℃で2時間減圧乾燥し、2軸のロールプレスによって圧縮し、電極を得た。その電極を0.5cm×0.5cmの矩形に切断した後、SUSワイヤーと電極のアルミニウム箔部を溶接し、120℃、2時間真空乾燥後、SUSワイヤーが電解液に触れないよう、SUSワイヤーにテフロンシールテープを貼り付けた。電解液は、エチレンカーボネート(EC):エチルメチルカーボネート(EMC)=1:2(20℃での体積比)混合液にLiPF₆が1モル/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。測定セルの組み立てと測定は、真空グローブボックスにて実施した。データは、2サイクル目の4.6Vでの電流値を読み取った。単位は μ A/cm²である。

実施例1

重合体の構成が、エチレン単位含有量78mol%、アクリロニトリル単位含有量22mol%で、ヨウ素価4であるアクリロニトリル-ブタジエンゴム水素化物(HOMO値:-11.2eV、T_g:-21℃、G1:0%)をNMPに溶解した溶液を固形分基準で0.7部と、アクリルゴム(2-エチルヘキシルアクリレート86部、メタクリル酸4部、アクリロニトリル9部およびジエチレングリコールジメタクリレート1部を乳化重合して得た共重合体、HOMO値:-11.4eV、T_g:-48℃、G1:84%、膨潤度:1.5倍、個数平均粒子径0.15 μ m)をNMPに分散した分散液を固形分基準で1.3部、活物質としてコバルト酸リチウム100部および導電付与剤として電化アセチレ

10

20

30

40

50

ンブラック（電気化学社製、HS-100）5部とを混合し、固形分が73%となるようにさらにNMPを添加して、攪拌して均一な正極用スラリー組成物を得た。このスラリーを用いて正極電極を作製した。電極の結着性、電池特性およびCV値を調べた結果を表1に示す。

実施例2

実施例1において、アクリロニトリル-ブタジエンゴム水素化物の代わりに、エチレン単位含有量が40mol%であるエチレン-アクリル酸メチル共重合体（HOMO値：-11.2eV、Tg：-31.5℃、GI：0%）を用いた他は実施例1と同様に行った。電極の結着性、電池特性およびCV値を調べた結果を表1に示す。

実施例3

実施例1において、アクリルゴムの代わりに、アクリロニトリル25部、ブチルアクリレート74部およびジエチレングリコールジメタクリレート1部の共重合体（HOMO値：-11.3eV、Tg：-28℃、GI：89%、膨潤度：2.1倍、個数平均粒子径：0.19μm）を用いた他は実施例1と同様に行った。電極の結着性、電池特性およびCV値を調べた結果を表1に示す。

実施例4

実施例1において、アクリルゴムの代わりに、メタクリル酸メチル48部、アクリル酸2-エチルヘキシル50部、メタクリル酸1部およびエチレングリコールジメタクリレート1部の共重合体（HOMO値：-11.0eV、Tg：-20℃、GI：86%、膨潤度：1.9倍、個数平均粒子径：0.17μm）を用いた他は実施例1と同様に行った。電極の結着性、電池特性およびCV値を調べた結果を表1に示す。

比較例1

実施例1において、アクリロニトリル-ブタジエンゴム水素化物の代わりに、アクリル酸2-エチルヘキシル-アクリロニトリル共重合体（アクリル酸2-エチルヘキシル40部とアクリロニトリル60部とを乳化重合して得られた共重合体、HOMO値：-11.7eV、Tg：-3℃、エチレン繰り返し単位なし）を用いた他は実施例1と同様に行った。電極の結着性、電池特性およびCV値を調べた結果を表1に示す。

比較例2

実施例1において、アクリロニトリル-ブタジエンゴム水素化物の代わりに、スチレン-ブタジエン共重合体（スチレン50部およびブタジエン50部をトルエン中で溶液重合して得られた共重合体、HOMO値：-9.5eV、Tg：-15℃、エチレン繰り返し単位なし）を用いた他は実施例1と同様に行った。電極の結着性、電池特性およびCV値を調べた結果を表1に示す。

10

20

30

表 1

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
結着性	折り曲げ試験	○	○	○	○	×	×
	ピール強度 (N/cm)	0.25	0.28	0.33	0.26	0.20	0.18
電池特性	高温初期放電容量 (mAh/g)	145	148	145	146	125	128
	高温充放電サイクル特性 (%)	64	61	67	62	35	35
	充放電レート特性 (%)	46	42	45	41	25	21
	CV値 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	70	44	67	62	88	720

表 1 に示すように、本発明のリチウムイオン二次電池正極用スラリー組成物を用いて製造された正極は、折り曲げ試験が良好で、ピール強度も大きく、高い結着性を有した。また、この正極を有するリチウムイオン二次電池は、高温条件下でも高い放電容量とサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れ、CV 値も低くて良好であった（実施例 1～4）。一方、ポリマー A に代えて、エチレン繰り返し単位を持たないアクリル酸 2-エチルヘキシルアクリロニトリル共重合体を用いた場合（比較例 1）およびエチレン繰り返し単位を持たず、かつ、HOMO 値が -9 eV 台であるスチレン-ブタジエン共重合体を用いた場合（比較例 2）は、いずれも結着性が低く、これらの電極を有する電池は、高温条件下

での放電容量が 10 % 強下がり、サイクル特性およびレート特性は半分程度に激減した。
C/V 値は前者がやや上昇した程度の被酸化性であったが、後者は 10 倍以上に著しく酸化されやすいことを示した。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 隆雄

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

(72)発明者 中村 勝也

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に

係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法

第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。